

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/018658 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10,
18/12, 18/61, 18/71

Unterhaching (DE). STANJEK, Volker [DE/DE]; Hof-
brunnstrasse 21, 81479 München (DE). PACHALY,
Bernd [DE/DE]; Utzenstrasse 1, 84561 Mehring-Öd (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07127

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; c/o Wacker-Chemie
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737
München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 2002 (27.06.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:
101 42 050.1 28. August 2001 (28.08.2001) DE

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstr. 20,
81379 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHINDLER, Wol-
fram [DE/DE]; Bürgermeister-Prenn-Strasse 8, 82008

(54) Title: RAPID-CURE, ONE-COMPONENT MIXTURES, WHICH CONTAIN ALKOXYSLANE-TERMINATED
POLYMERS

(54) Bezeichnung: EINKOMPONENTIGE ALKOXYSLANTERMINIERTE POLYMERE ENTHALTENDE SCHNELL HÄR-
TENDE ABMISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to polymer mixtures, containing alkoxy silane-terminated polymers (A) with terminal groups of general formula (1), -A-CH₂-SiR¹_a(OR²)_{3-a} and optionally tin catalysts comprising a maximum tin content of 100 ppm in relation to the polymer mixture. In said formula A represents a bivalent binding group selected from -O-, -S-, -(R³)N-, -O-CO-N(R³)-, N(R³)-CO-O-, -N(R³)-CO-NH-, -NH-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-N(R³)-, R¹ represents an optionally halogen-substituted alkyl, cy-
cloalkyl, alkenyl or aryl group comprising 1-10 carbon atoms, R² represents an alkyl group comprising 1-6 carbon atoms or an
ω-oxaalkyl-alkyl group comprising a total of 2-10 carbon atoms, R³ represents hydrogen, an optionally halogen-substituted cyclic,
linear or branched C₁ to C₁₈ alkyl or alkenyl group, or a C₆ to C₁₈ aryl group and a is a whole number between 0 and 2. Foamable
mixtures, defined in claim 1, are excluded.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Polymerabmischungen, die alkoxy silanterminierte Polymere (A) mit End-
gruppen der allgemeinen Formel (1), -A-CH₂-SiR¹_a(OR²)_{3-a}, und gegebenenfalls Zinnkatalysatoren mit einem Zinngehalt von höch-
stens 100 ppm bezogen auf die Polymerabmischung enthalten, wobei A eine zweibindige Bindeguppe ausgewählt aus O-, -S-,
-(R³)N-, -O-CO-N(R³)-, N(R³)-CO-O-, -N(R³)-CO-NH-, -NH-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-N(R³)-, R¹ einen gegebenenfalls halogensub-
stituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen, R² einen Alkyrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen
oder einen ω-Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen, R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstuierten
cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈ Alkyl- oder Alkenylrest oder eine C₆ bis C₁₈ Arylrest, und a eine ganze Zahl von 0
bis 2 bedeuten, wobei schäumbare Mischungen ausgenommen sind, welche in Anspruch 1 definiert sind.

A1

WO 03/018658

BEST AVAILABLE COPY

**Einkomponentige alkooxysilanterminierte Polymere enthaltende
schnell härtende Abmischungen**

Die Erfindung betrifft einkomponentige Abmischungen mit alkooxysilanterminierten Polymeren, welche bei Raumtemperatur eine hohe Härtungsgeschwindigkeit zeigen und deren Verwendung.

Polymersysteme, die über reaktive Alkooxysilylgruppen verfügen, sind seit langem bekannt. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit sind diese alkooxysilantermierten Polymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter Abspaltung der Alkoxygruppen miteinander zu kondensieren. Je nach Gehalt an Alkooxysilangruppen und deren Aufbau bilden sich dabei hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder aber hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

Dabei kann es sich sowohl um alkooxysilanterminierte Polymere mit organischem Rückgrat handeln, z.B. um Polyurethane, Polyester, Polyether etc., beschrieben u.a. in EP-A-269 819, EP-A-931 800, WO 00/37533, US 3,971,751 und DE 198 49 817, als auch um Polymere, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in WO 96/34030 und US 5,254,657).

Entsprechend der zahllosen Möglichkeiten zur Gestaltung von derartigen silanterminierten Polymersystemen lassen sich sowohl die Eigenschaften der unvernetzten Polymere bzw. der polymerhaltigen Mischungen (Viskosität, Schmelzpunkt, Löslichkeiten etc.) als auch die Eigenschaften der fertig vernetzten Massen (Härte, Elastizität, Zugfestigkeit, Reißdehnung, Hitzebeständigkeit etc.) nahezu beliebig einstellen. Entsprechend vielfältig sind daher auch die

Einsatzmöglichkeiten von derartigen silanterminierten Polymersystemen. So lassen sie sich beispielsweise zur Herstellung von Elastomeren, Dichtstoffen, Klebstoffen, elastischen Klebesystemen, harten und weichen Schäumen, den unterschiedlichsten Beschichtungssystemen und im medizinischen Bereich, z.B. für Abformmassen im Dentalbereich verwenden. Diese Produkte lassen sich in jeder Form applizieren, wie z.B. streichen, sprühen, gießen, pressen, spachteln etc.

Nachteilig an allen bekannten alkoxy silanterminierten Polymer-systemen ist allerdings deren nur mäßige Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit, sowohl in Form von Luftfeuchtigkeit als auch in Form von - gegebenenfalls zugesetztem - Wasser. Um auch bei Raumtemperatur eine hinreichende Härtungsgeschwindigkeit zu erreichen, ist daher der Zusatz eines Katalysators unbedingt erforderlich. Das ist vor allem deshalb problematisch, da die in der Regel als Katalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch bedenklich sind. Zudem enthalten die Zinnkatalysatoren oftmals auch noch Spuren hochtoxischer Tributylzinnderivate.

Besonders problematisch ist die relativ geringe Reaktivität der alkoxy silanterminierten Polymersysteme, wenn keine Methoxysilyl-Terminierungen sondern die nochmals unreaktiveren Ethoxysilyl-Terminierungen verwendet werden. Gerade ethoxysilyltermierte Polymere wären jedoch in vielen Fällen besonders vorteilhaft, weil bei ihrer Aushärtung lediglich Ethanol als Spaltprodukt freigesetzt wird.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde bereits nach zinnfreien Katalysatoren gesucht. Denkbar sind hier vor allem titan-haltige Katalysatoren, z.B. Titantetraisopropoxylat oder Bis-(acetylacetonato)-diisobutyttitanat (beschrieben u.a. in EP 0

885 933). Allerdings besitzen diese Titankatalysatoren den Nachteil, nicht gemeinsam mit zahlreichen stickstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt werden zu können, da letztere hier als Katalysatorgifte wirken. Die Verwendung dieser stickstoffhaltigen Verbindungen, z.B. als Haftvermittler, wäre in vielen Fällen jedoch wünschenswert.

Von großem Vorteil wären daher alkoxysilanterminierte Polymersysteme, die von sich aus eine so hohe Reaktivität aufweisen, daß der Gehalt an zinnhaltigen Katalysatoren stark reduziert werden kann. Von besonderem Vorteil wäre es dabei, wenn man ganz auf Zinn sowie sonstige schwermetallhaltige Katalysatoren verzichten könnte.

Gegenstand der Erfindung sind Polymerabmischungen, die alkoxysilanterminierte Polymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)



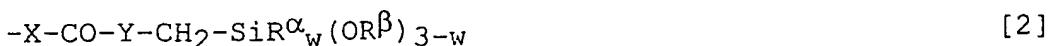
und gegebenenfalls Zinnkatalysatoren mit einem Zinngehalt von höchstens 100 ppm bezogen auf die Polymerabmischung enthalten, wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-, $-(R^3)N-$, $-O-CO-N(R^3)-$, $-N(R^3)-CO-O-$, $-N(R^3)-CO-NH-$, $-NH-CO-N(R^3)-$, $-N(R^3)-CO-N(R^3)-$,

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstuierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R² einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C₆ bis C₁₈ Arylrest und a eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten, wobei schäumbare Mischungen ausgenommen sind, welche isocyanatfreie, alkoxy silantermierte Präpolymere, welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2],



verfügen, in der

X und Y ein Sauerstoffatom, eine N-RY-Gruppe oder ein Schwefelatom,

R^α einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R^β einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen ω-Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

RY ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder eine CH₂-

SiR_w^{\alpha}(OR^{\beta})_{3-w}-Gruppe und,

w die Werte 0 oder 1 bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens eine der beiden Gruppen X oder Y eine NH-Funktion darstellt, und Treibmittel enthalten.

Die Polymere (A) zeichnen sich dadurch aus, daß sie Alkoxy silylgruppen enthalten, die nur durch einen Methylspacer von einem elektronegativen Heteroatom mit mindestens einem freien Elektronenpaar getrennt sind. Dadurch besitzen diese Polymere eine extrem hohe Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit, so daß sie zu Polymerabmischungen verarbeitet werden können,

die auch mit wenig oder sogar ohne Zinnkatalysator, bevorzugt ohne Zinn- oder Titankatalysator, besonders bevorzugt ganz ohne schwermetallhaltigen Katalysator bei Raumtemperatur mit hinreichend kurzen Klebfreizeiten bzw. mit hinreichend hoher Härtungsgeschwindigkeit aushärten.

Als Reste R^1 werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen bevorzugt. Bei den Resten R^2 handelt es sich bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen und als Reste R^3 werden Wasserstoff, Alkylreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl- und Phenylreste bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind alkoxy silylterminierte Polymere (A), deren vernetzbare Alkoxy silylgruppen durch einen Methylspacer von einer Bindegruppe wie Urethan- oder Harnstoffgruppen getrennt sind, d.h. Polymere (A) entsprechend der allgemeinen Formel (1), bei denen A ausgewählt wird aus den Gruppen $-O-CO-N(R^3)-$, $-N(R^3)-CO-O-$, $-N(R^3)-CO-NH-$, $-NH-CO-N(R^3)-$ und $-N(R^3)-CO-N(R^3)-$.

Wenn bei den alkoxy silylterminierten Polymeren (A) A eine Gruppe $-O-CO-N(R^3)-$ bedeutet, weisen diese Polymere besonders niedrige Viskositäten auf. Dies ist bei vielen Anwendungen von Vorteil. Insbesondere bedeutet dabei R^3 Wasserstoff.

Die Hauptketten der alkoxy silanterminierten Polymere (A) können verzweigt oder unverzweigt sein. Die mittleren Kettenlängen können beliebig entsprechend der jeweils gewünschten Eigenschaften sowohl der unvernetzten Mischung als auch der ausgehärteten Masse angepaßt werden. Sie können aus unterschiedlichen Bausteinen aufgebaut sein. Üblicherweise sind dies Polysiloxane, Polysiloxan-Urea/Urethan-Copolymere, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyether, Polyester,

Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polyamide, Polyvinylester oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefincopolymere oder Styrol-Butadiencopolymere. Selbstverständlich können auch beliebige Mischungen oder Kombinationen aus Polymeren mit verschiedenen Hauptketten eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Polymeren (A) mit Silanterminierungen der allgemeinen Formel (1) sind eine Vielzahl von Möglichkeiten bekannt, insbesondere:

- Copolymerisationen unter Beteiligung von ungesättigten Monomeren, die über Gruppen der allgemeinen Formel (1) verfügen. Beispiele für derartige Monomere wären (Meth-)Acryloyloxyethyl-trimethoxysilan, (Meth-)Acryloyloxyethyl-methyldimethoxysilan oder auch die entsprechenden Ethoxysilylverbindungen.
- Polyadditionen von Oxiranderivaten in Gegenwart von epoxyfunktionellen Monomeren, die über Gruppen der allgemeinen Formel (1) verfügen. Beispiele für derartige Monomere wären Glycidoxymethyl-trimethoxysilan, Glycidoxymethyl-methyldimethoxysilan oder auch die entsprechende Ethoxysilylverbindungen. Selbstverständlich können diese Silanmonomere auch auf geeignete OH-terminierte Prepolymere aufgepflanzt werden.
- Aufpflanzung von ungesättigten Monomeren, die über Gruppen der allgemeinen Formel (1) verfügen auf Thermoplaste wie Polyethylen. Beispiele für derartige Monomere wären (Meth-)Acryloyloxyethyl-trimethoxysilan, (Meth-)Acryloyloxyethyl-methyldimethoxysilan oder auch die entsprechenden Ethoxysilylverbindungen.

- Umsetzung eines Präpolymeren (A1) mit einem oder mehreren Organosilanen (A2) der allgemeinen Formel (3)



in der R^1 , R^2 , R^3 und a die oben genannten Bedeutungen aufweisen,

B ein Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom bedeutet und

C-B- eine funktionelle Gruppe darstellt, die reaktionsfähig ist gegenüber geeigneten funktionellen Gruppen des Präpolymeren (A1).

Ist dabei das Präpolymer (A1) selbst aus mehreren Bausteinen (A11, A12 ...) zusammengesetzt, so ist es nicht unbedingt erforderlich, daß aus diesen Bausteinen (A11, A12 ...) zunächst das Präpolymer (A1) hergestellt wird, welches anschließend mit dem Silan (A2) zum fertigen Polymer (A) umgesetzt wird. So ist hier auch eine Umkehrung der Reaktionsschritte möglich, bei dem einer oder mehrere Bausteine (A11, A12 ...) zunächst mit dem Silan (A2) umgesetzt werden, und die dabei erhaltenen Verbindungen erst anschließend mit den verbleibenden Bausteinen (A11, A12 ...) zum fertigen Polymer (A) umgesetzt werden.

Beispiele für Prepolymere (A1) bestehend aus Bausteinen A11, A12 sind OH-, NH- oder NCO-terminierte Polyurethane und Polyharnstoffe, welche sich aus Polyisocyanaten (Baustein A11) sowie Polyolen (Baustein A12) herstellen lassen.

Bei einer bevorzugten Herstellungsweise der Polymere (A) wird vorzugsweise ein Silan (A2) eingesetzt, das ausgewählt wird aus Silanen der allgemeinen Formeln (4) und (5)



wobei

Z eine OH-, SH- oder eine NHR^3 -Gruppe bedeutet und R^1 , R^2 , R^3 und a die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Beim Einsatz des Silans der allgemeinen Formel (4) wird dieses bevorzugt mit einem NCO-terminierten Präpolymer (A1) umgesetzt, oder aber mit einem NCO-Gruppen enthaltenden Precursor (A11) des Präpolymers. Letzterer wird dann in weiteren Reaktionsschritten zu dem fertigen Polymer (A) umgesetzt:

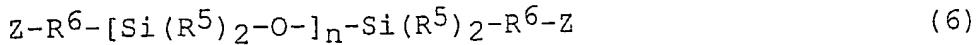
Beim Einsatz von Silan der allgemeinen Formel (5) wird dieses bevorzugt mit einem isocyanatreaktiven Präpolymer (A1), d.h. einem Präpolymer (A1) mit OH-, SH- oder NHR^3 -Funktionen, umgesetzt oder aber mit einem entsprechend terminierten Precursor (A11) des Präpolymers. Letzterer wird dann in weiteren Reaktionsschritten zu dem fertigen Polymer (A) umgesetzt. Der Einsatz von Silan der allgemeinen Formel (5) ist bevorzugt, da die so erhaltenen alkoxy silylterminierten Polymeren (A) besonders niedrige Viskositäten aufweisen, insbesondere beim Einsatz von Präpolymer (A1) mit OH-Funktionen.

Bevorzugte Bausteine (A11, A12 ...) zur Herstellung der Polymere (A) sind neben den Silanen (A2) der allgemeinen Formeln (4) und (5) OH-terminierte Polyole, monomere Alkohole/Amine mit mindestens 2 OH/NH-Funktionen und/oder hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polydiorganosiloxane sowie Di- oder Polyisocyanate.

Bei der Herstellung des Polymeren (A) sind die Konzentrationen aller an sämtlichen Reaktionsschritten beteiligter Isocyanatgruppen und aller isocyanatreaktiver Gruppen sowie die Reaktionsbedingungen bevorzugt so gewählt, daß im Laufe der Polymersynthese sämtliche Isocyanatgruppen abreagieren. Das fertige Polymer (A) ist somit bevorzugt isocyanatfrei.

Als Polyole für die Herstellung der Polymere (A) eignen sich besonders aromatische und aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Prinzipiell können aber sämtliche polymeren, oligomeren oder auch monomeren Alkohole mit zwei oder mehr OH-Funktionen eingesetzt werden.

Als hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polysiloxane werden bevorzugt Verbindungen der allgemeinen Formel (6)



eingesetzt, in der

- R^5 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methylreste,
- R^6 eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 1-12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Trimethylen und
- n eine Zahl von 1 bis 3000, bevorzugt eine Zahl von 10 bis 1000 bedeuten und
- Z die vorstehenden Bedeutungen aufweist.

Beispiele für gebräuchliche Diisocyanate sind Diisocyanat-diphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen, Tolylen-diisocyanat (TDI) in Form seiner verschied-

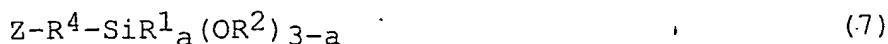
denen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) oder auch von Hexamethylendiisocyanat (HDI). Beispiele für Polyisocyanate sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocanat oder Biuret-triisocyanate.

Die Polymere (A) in den erfindungsgemäßen Polymerabmischungen sind bereits bei Raumtemperatur gegenüber Feuchtigkeit so reaktiv, daß sie mit sehr hoher Geschwindigkeit aushärten. Mit methoxysilanterminierten Polymeren (A), bei denen R^2 einen Methylrest bedeutet, sind sogar zinnfreie Systeme mit Klebfreizeiten von unter einer Minuten möglich.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Polymerabmischungen frei von zinnhaltigen Katalysatoren, insbesondere organischen Zinnverbindungen, wobei die Abwesenheit von titanhaltigen Katalysatoren ebenfalls bevorzugt wird. Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Polymerabmischungen frei von jeglichen schwermetallhaltigen Katalysatoren. Unter Katalysatoren sind in diesem Zusammenhang Verbindungen zu verstehen, die in der Lage sind, die Aushärtung der Polymerabmischung zu katalysieren. Insbesondere handelt es sich dabei um organische Schwermetallverbindungen. Als Schwermetalle gelten in diesem Zusammenhang alle Metalle außer den Leichtmetallen, d.h. den Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Aluminium und Scandium. Katalytisch nicht wirksames sowie toxikologisch und ökologisch unbedenkliches Titandioxid kann als Füllstoff oder Pigment auch diesen bevorzugten Polymerabmischungen zugesetzt werden.

Vorzugsweise können in den Polymerabmischungen organische Aminoverbindungen als basische Katalysatoren eingesetzt werden. Beispiele sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, Aminomethyl-methyldimethoxysilan,

N-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenlyamin, N-Ethylmorpholinin etc. Diese Katalysatoren werden bevorzugt in Konzentrationen von 0,01-10 Gew.-% eingesetzt. Die verschiedenen Katalysatoren können sowohl in reiner Form als auch als Mischungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugt als Katalysatoren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (7),



wobei

z eine NHR^3 -Gruppe und

R^4 einen verzweigten oder unverzweigte Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen gegebenenfalls unterbrochen von Sauerstoff oder $N(R^3)$ -Gruppen bedeuten und

R^1 , R^2 , R^3 und a die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen.

Wenn R^4 wie bevorzugt, eine CH_2 -Gruppe bedeutet, entspricht die allgemeine Formel (7) der allgemeinen Formel (4).

Bei Bedarf können die beschriebenen Katalysatoren ganz oder auch nur zum Teil bereits während der Synthese der Polymeren (A) zugesetzt werden.

Werden bei der Herstellung der Polymere (A) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (4), bei denen z die Bedeutung NHR^3 hat, als Organosilane (A2) eingesetzt, so können diese Silane, soweit sie noch in katalytisch wirksamen Mengen von 0,01-10 Gew.-% in der fertigen erfundungsgemäßen Polymerabmischung vorliegen, ebenfalls die Rolle eines

Härtungskatalysators übernehmen. Bei Verwendung von Zinnkatalysatoren in den Polymerabmischungen, die alkoxy silanterminierte Polymere (A) enthalten, reichen bereits geringste Mengen mit einem Zinngehalt von höchstens 100 ppm, bevorzugt höchstens 50 ppm und besonders bevorzugt höchsten 10 ppm aus.

Von besonderem Vorteil ist, daß sich auch erfindungsgemäß Polymerabmischungen herstellen lassen, die zwar ausschließlich weniger reaktive ethoxysilanterminierte Polymere (A) enthalten, bei denen R^2 einen Ethylrest bedeuten, aber dennoch gegenüber Feuchtigkeit so reaktiv sind, daß sie auch ohne Zinnkatalysator mit hinreichend hoher Geschwindigkeit aushärten. So sind auch mit ethoxysilanterminierten Polymeren (A) zinnfreie Systeme mit Klebfreizeiten von unter 10 Minuten möglich. Derartige erfindungsgemäß Polymerabmischungen, die ausschließlich ethoxysilanterminierte Polymere (A) enthalten, besitzen den Vorteil, daß sie beim Härten lediglich Ethanol als Spaltprodukt freisetzen. Sie stellen eine bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung dar.

Die erfindungsgemäßigen Polymerabmischungen können als weitere Komponenten an sich bekannte Hilfsstoffe, wie Füllstoffe, Wasserfänger, Reaktivverdünner, Haftvermittler, Weichmacher, Thixotropiermittel, Lichtschutzmittel, Fungizide, Flammenschutzmittel, Pigmente etc. enthalten, wie sie für den Einsatz in sämtlichen herkömmlichen alkoxyvernetzenden einkomponentigen Massen bekannt sind. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der unvernetzten Polymerabmischungen als auch der ausgehärteten Massen sind derartige Zusätze in der Regel unverzichtbar.

Für die erfindungsgemäßen Polymerabmischungen existieren zahllose verschiedene Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Oberflächenbeschichtungen sowie auch bei der Herstellung von Formteilen.

Dabei sind sie für zahllose unterschiedliche Untergründe wie z.B. mineralische Untergründe, Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik etc. geeignet.

Die erfindungsgemäßen Polymerabmischungen können dabei sowohl in reiner Form als auch in Form von Lösungen oder Dispersionen zum Einsatz kommen.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung ohne diese zu beschränken. Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Als Maß für die Reaktivitäten der erfindungsgemäßen Polymerabmischungen – bzw. für die Reaktivitäten der nicht erfindungsgemäßen Polymerabmischungen in den Vergleichsbeispielen – sind jeweils die Klebfreizeiten angegeben. Die Klebfreizeiten sind hier besser geeignet als die Zeitspannen bis zu einer vollständigen Durchhärtung, da letztere nicht nur von der Reaktivität der erfindungsgemäßen Polymerabmischungen abhängen, sondern auch von der Wasserdampfdurchlässigkeit der ganz oder teilweise ausgehärteten Oberflächenschichten. Des weiteren sind die Klebfreizeiten mit höherer Genauigkeit bestimmbar.

Unter Klebfreizeit ist dabei diejenige Zeitspanne zu verstehen, die nach dem Ausbringen des Polymers an die Luft vergeht, bis die Polymeroberfläche soweit gehärtet ist, daß nach einer Be- rührung dieser Oberfläche mit einem Laborspatel weder Polymer- masse am Spatel haften bleibt, noch eine Fadenbildung auftritt.

Beispiel 1:

Herstellung von Isocyanatomethyl-trimethoxysilan:

Ausgehend von Chlormethyl-trimethoxysilan wird

Methylcarbamatomethyl-trimethoxysilan gemäß bekannter Verfahren (US 3,494,951) synthetisiert.

Dieses wird in ein Quarz-Pyrolyserohr, das mit Quarzwolle gefüllt ist, im Argon-Gasstrom eingepumpt. Die Temperatur im Pyrolyserohr beträgt zwischen 420 und 470 °C. Das Rohprodukt wird am Ende der beheizten Strecke mit Hilfe eines Kühlers auskondensiert und gesammelt. Die farblose Flüssigkeit wird durch Destillation unter reduziertem Druck gereinigt. Über Kopf geht bei ca. 88-90 °C (82 mbar) das gewünschte Produkt in über 99 %-iger Reinheit über, während im Sumpf das nicht umgesetzte Carbamat reisoliert werden kann. Dieses wird der Pyrolyse direkt wieder zugeführt.

Ausgehend von 56,9 g (273 mmol) Methylcarbamatomethyl- trimethoxysilan werden so 33,9 g (191 mmol) des gewünschten Produkts Isocyanatomethyl-trimethoxysilan in einer Reinheit > 97 % enthalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 70 % d. Th.

Nach dem analogen Verfahren werden die weiterhin beschriebenen Silane Isocyanatomethyl-methyldimethoxysilan, Isocyanatomethyl- triethoxysilan und Isocyanatomethyl-methyldiethoxysilan hergestellt.

Beispiel 2:

Herstellung von N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan:

537 g (5,77 mol) Anilin werden in einem Laborreaktor komplett vorgelegt und anschließend mit Stickstoff inertisiert. Man heizt auf eine Temperatur von 115 °C auf und tropft 328 g (1,92 mol) Chlormethyl-trimethoxysilan über 1.5 h zu und röhrt für weitere 30 Minuten bei 125 - 130 °C nach. Nach einer Zugabe von ca. 150 g des Silans fällt vermehrt Aniliniumhydrochlorid als Salz aus, jedoch bleibt die Suspension bis zum Dosierende gut rührbar.

Überschüssig eingesetztes Anilin (ca. 180 g) wird bei gutem Vakuum (62 °C bei 7 mbar) entfernt. Anschließend gibt man bei ca. 50 °C 350 ml Toluol zu und röhrt die Suspension für 30 min bei 10 °C um Aniliniumhydrochlorid vollständig zu kristallisieren. Dieses wird anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittel Toluol wird im Teilvervakuum bei 60 - 70 °C entfernt. Der Rückstand wird destillativ gereinigt (89-91 °C bei 0,16 mbar)

Es wird eine Ausbeute von 331,2 g, d.h. 75,9% der Theorie, erreicht bei einer Produktreinheit von ca. 96,5 %.

Nach demselben Verfahren wird das weiterhin beschriebene N-Phenylaminomethyl-triethoxysilan hergestellt.

Beispiel 3:

30 g (70,6 mmol) eines linearen Polypropylenglycols mit einer mittleren Molmasse von 425 g/mol werden vorgelegt und 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird auf ca. 50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur werden unter Stickstoff 24,6 g (141,2 mmol) Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) so zugegeben, daß die Temperatur dabei nicht auf über 90 °C steigt. Nach

Beendigung der Zugabe wird für 15 min bei 90 °C gerührt. Man kühlt auf etwa 50 °C ab und tropft 33,7 g (148,3 mmol) N-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan hinzu. Man röhrt anschließend für 60 min bei 90 °C bis mittels IR-Spektroskopie keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von > 1000 Pas bei 20°C und 90 Pas bei 50°C.

Der Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators ist nicht erforderlich. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 2 min (Normklima: 23 °C, 50 % rh).

Beispiel 4:

28,6 g (110 mmol) eines verzweigten Polypropylglycerins mit der mittleren Molmasse von 260 g/mol und 8,1 g eines Polypropylglycerins der mittleren Molmasse von 1500 g/mol werden vorgelegt und 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird auf ca. 50 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur werden unter Stickstoff 10,1 g (57,7 mmol) Toluol-2,4-diisocyanat (TDI) zugegen. Die Temperatur sollte dabei nicht auf über 80 °C steigen. Nach Beendigung der Zugabe röhrt man für weitere 15 min bei dieser Temperatur. Zu dieser Mischung werden bei 50 °C unter Stickstoffatmosphäre 44,3 g (250 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan gegeben, wobei die Temperatur unter 60 °C bleiben sollte. Anschließend röhrt man für 60 min bei 80 °C bis mittels IR-Spektroskopie keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 17 Pas bei 50°C.

Das erhaltene Polymer wird mit 2 g Aminopropyltrimethoxysilan als Katalysator vermischt. Nach dem darauffolgenden Ausbringen

der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 1,5 min (23 °C, 50 % rh).

Beispiel 5

500 g (33,3 mmol) α,ω -Hydroxypropylpolydimethylsiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von 15 000 g/mol werden vorgelegt und 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert. Nach Abkühlung auf 30 – 35 °C werden 13,0 g (73,3 mmol) Isocyanatomethyl-trimethoxysilan zugegeben und weiter 30 min. gerührt bis sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 9,5 Pas bei 20 °C.

Der Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators ist nicht erforderlich. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 1 min (23 °C, 50 % rh).

Beispiel 6

Ein nach Beispiel 5 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 230 g eines trimethylsilylterminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 100 Pas, 16,7 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl-trimethoxysilan, 16,7 g Vinyltrimethoxysilan und 85 g einer hydrophilen pyrogenen Kieselsäure versetzt und innerhalb 0,5 h zu einer standfesten Paste verarbeitet.

Der Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators ist nicht erforderlich. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 7 min (23 °C, 50 % rh).

Beispiel 7

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C

im Vakuum entwässert und mit 6,3 g (28 mmol) Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene OH-terminierte Polyurethanpräpolymer wird danach auf 60 °C abgekühlt und mit 9,9 g (56 mmol) Isocyanatomethyltrimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr vorhanden ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 85 Pas bei 20°C.

Der Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators ist nicht erforderlich. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 3,5 min (23 °C, 50 % rh).

Beispiel 8

Ein nach Beispiel 7 hergestelltes silanterminiertes Polymer wird in einem Laborplanetenmischer bei ca. 25 °C mit 155 g Diisoundecylphthalat, 21,0 g 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, 21,0 g Vinyltrimethoxysilan und 435 g gefällter und getrockneter Kreide (vorher getrocknet, Wassergehalt < 50 ppm) versetzt und zu einer standfesten Paste verarbeitet.

Der Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators ist nicht erforderlich. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 15 min (23 °C, 50 % rh).

Beispiel 9

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 6,3 g (28 mmol) Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene OH-terminierte Polyurethanprepolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 12,3 g (56 mmol)

Isocyanatomethyl-triethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 80 Pas bei 20°C.

Der Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators ist nicht erforderlich. Nach dem Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 6,5 min (23 °C, 50 % rh).

Beispiel 10

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 6,3 g (28 mmol) Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene OH-terminierte Polyurethanprepolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 9,0 g (56 mmol) Isocyanatomethyl-methyldimethoxysilan versetzt und 60 min gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 77 Pas bei 20°C.

50 g des erhaltenen Polymers werden mit 2 g Phenylaminomethyltrimethoxysilan als Katalysator vermischt. Nach dem darauffolgenden Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 2,5 min (23 °C, 50 % rh).

Beispiel 11

400 g (50,0 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 8000 g/mol werden vorgelegt, 1h bei 100 °C im Vakuum entwässert und mit 6,3 g (28 mmol) Isophorondiisocyanat bei 100 °C innerhalb von 60 min. polymerisiert. Das erhaltene OH-terminierte Polyurethanpräpolymer wird anschließend auf 60 °C abgekühlt und mit 10,6 g (56 mmol)

Isocyanatomethyl-methyldiethoxysilan versetzt und 60 min geröhrt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanatbande mehr zu sehen ist. Man erhält ein klares, durchsichtiges Polymer mit einer Viskosität von 85 Pas bei 20°C:

50 g des erhaltenen Polymers werden mit 2 g Phenylaminomethyl-trimethoxysilan als Katalysator vermischt. Nach dem darauffolgenden Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft etwa 5,5 min (23 °C, 50 % rh).

Vergleichsbeispiel 1:

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 3. Jedoch wird die Polymermischung vor dem Ausbringen an die Luft mit 0,3 g Dibutylzinn-dilaurat versetzt. Nach dem Ausbringen der Polymermischung an Luft (23 °C, 50 % rh) führt der zugesetzte Zinnkatalysator zu keiner nennenswerten weiteren Beschleunigung der Hautbildung. Die Klebfreizeit beträgt etwa 2 min.

Vergleichsbeispiel 2:

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 3. Jedoch werden 38,9 g (148,3 mmol) *N*-Phenyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan - anstelle *N*-Phenylaminomethyl-trimethoxysilan - eingesetzt. Es wird ein klares, durchsichtiges Polymer erhalten, in dem sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Das Polymer besitzt bei 50 °C eine Viskosität von 19 Pas.

Ohne Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators beträgt die Klebfreizeit an der Luft mehrere Stunden (23 °C, 50 % rh).

Vergleichsbeispiel 3

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 5. Jedoch werden 15,8 g (73,3 mmol) Isocyanatopropyl-trimethoxysilan - anstelle Isocyanatomethyl-trimethoxysilan - eingesetzt. Es wird ein

klares, durchsichtiges Polymer erhalten, in dem sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen lassen. Das Polymer besitzt eine Viskosität von 9,0 Pas bei 20°C.

Ohne Zusatz eines weiteren Härtungskatalysators beträgt die Klebfreizeit an der Luft mehrere Tage (23 °C, 50 % rh).

Vergleichsbeispiel 4

50 g eines handelsüblichen sek.-Aminopropyl-silanterminierten Polyurethans (Desmoseal® LS 2237 der Bayer AG) werden mit 2 g Phenylaminomethyltrimethoxysilan als Katalysator vermischt. Nach dem darauffolgenden Ausbringen der Mischung beträgt die Klebfreizeit an der Luft mehrere Stunden (23 °C, 50 % rh).

Patentansprüche:

1. Polymerabmischungen, die alkoxy silantermierte Polymere
 (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel (1)



und gegebenenfalls Zinnkatalysatoren mit einem Zinngehalt von höchstens 100 ppm bezogen auf die Polymerabmischung enthalten, wobei

A eine zweibindige Bindegruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -(R³)N-, -O-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-O-, -N(R³)-CO-NH-, -NH-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-N(R³)-,

R¹ einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,

R² einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R³ Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten C₁ bis C₁₈-Alkyl- oder Alkenylrest oder eine C₆ bis C₁₈ Arylrest und

a eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeuten, wobei schäumbare Mischungen ausgenommen sind, welche isocyanatfreie, alkoxy silantermierte Präpolymere, welche über Silanterminierungen der allgemeinen Formel [2],



verfügen, in der

X und Y ein Sauerstoffatom, eine N-RY-Gruppe oder ein Schwefelatom,

R^α einen Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen,
 R^β einen Alkylrest mit 1-2 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,
 R^γ ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen oder eine CH_2-
 $SiR_w^\alpha (OR^\beta)_{3-w}$ -Gruppe und,
w die Werte 0 oder 1 bedeuten,
mit der Maßgabe, daß mindestens eine der beiden Gruppen X oder Y eine NH-Funktion darstellt, und Treibmittel enthalten.

2. Polymerabmischungen nach Anspruch 1, welche frei von zinnhaltigen Katalysatoren sind.
3. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 oder 2, welche frei von schwermetallhaltigem Katalysator sind.
4. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Reste R^1 Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen sind.
5. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die Reste R^2 Methyl- oder Ethylgruppen sind.
6. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 5, bei denen A ausgewählt wird aus den Gruppen $-O-CO-N(R^3)-$, $N(R^3)-CO-O-$, $-N(R^3)-CO-NH-$ und $-NH-CO-N(R^3)-$.
7. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 6, bei denen Polymer (A) ein Umsetzungsprodukt von Silan der allgemeinen Formel (5)



wobei R^1 , R^2 und a die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen,
mit einem isocyanatreaktiven Präpolymer (A1) ist.

8. Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 7, welche organische Aminoverbindungen als basische Katalysatoren enthalten.
9. Polymerabmischungen nach Anspruch 8, welche als Katalysatoren Verbindungen der allgemeinen Formel (7)



aufweisen, wobei

Z eine NHR^3 -Gruppe und
 R^4 einen verzweigten oder unverzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1-10 Kohlenstoffatomen gegebenenfalls unterbrochen von Sauerstoff oder $\text{N}(\text{R}^3)$ -Gruppen bedeuten und
 R^1 , R^2 , R^3 und a die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

10. Verwendung der Polymerabmischungen nach Anspruch 1 bis 9 als Kleb-, Dicht- oder Fugendichtstoffe, zur Oberflächenbeschichtung oder zur Herstellung von Formteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 02/07127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/12 C08G18/61 C08G18/71

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 895 043 A (GOLITZ DECEASED HANS DIETRICH ET AL) 15 July 1975 (1975-07-15) column 1, line 3 -column 7, line 10 claims 1,2; examples 1,7 ---	1-3,5,6, 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 616 (M-1710), 24 November 1994 (1994-11-24) & JP 06 238817 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 30 August 1994 (1994-08-30) abstract ---	1-3,6,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31 August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 017042 A (GE TOSHIBA SILICONES CO LTD), 18 January 2000 (2000-01-18) abstract ---	1,4,5, 7-10
		-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

30 August 2002

Date of mailing of the International search report

16/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 399 607 A (NANBU TOSHIRO ET AL) 21 March 1995 (1995-03-21) column 1, line 31 -column 6, line 64 example 1 -----	1-3, 5, 10

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3895043	A	15-07-1975		DE 2155258 A1 BE 790976 A1 ES 408251 A1 FR 2158561 A1 GB 1382090 A IT 975628 B JP 48055292 A NL 7214916 A	10-05-1973 07-05-1973 16-11-1975 15-06-1973 29-01-1975 10-08-1974 03-08-1973 08-05-1973
JP 06238817	A	30-08-1994		NONE	
JP 2000017042	A	18-01-2000		NONE	
US 5399607	A	21-03-1995		US 5344880 A CA 2027109 A1 DE 69031016 D1 DE 69031016 T2 EP 0419669 A1 JP 2289642 A JP 2851350 B2 WO 9009412 A1 US 5639825 A CA 2013949 A1 DE 69022479 D1 DE 69022479 T2 EP 0400303 A1 JP 2898340 B2 JP 3047854 A AU 639318 B2 AU 7575591 A CA 2065267 A1 DE 69130639 D1 DE 69130639 T2 EP 0489918 A1 WO 9200352 A1	06-09-1994 11-08-1990 14-08-1997 12-02-1998 03-04-1991 29-11-1990 27-01-1999 23-08-1990 17-06-1997 06-10-1990 26-10-1995 21-03-1996 05-12-1990 31-05-1999 28-02-1991 22-07-1993 23-01-1992 29-12-1991 28-01-1999 12-05-1999 17-06-1992 09-01-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/07127A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/10 C08G18/12 C08G18/61 C08G18/71

Nach der Internationalen Patenkklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 895 043 A (GOLITZ DECEASED HANS DIETRICH ET AL) 15. Juli 1975 (1975-07-15) Spalte 1, Zeile 3 -Spalte 7, Zeile 10 Ansprüche 1,2; Beispiele 1,7 ---	1-3,5,6, 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 616 (M-1710), 24. November 1994 (1994-11-24) & JP 06 238817 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 30. August 1994 (1994-08-30) Zusammenfassung ---	1-3,6,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 04, 31. August 2000 (2000-08-31) & JP 2000 017042 A (GE TOSHIBA SILICONES CO LTD), 18. Januar 2000 (2000-01-18) Zusammenfassung ---	1,4,5, 7-10
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. August 2002	16/09/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 02/07127

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	US 5 399 607 A (NANBU TOSHIRO ET AL) 21. März 1995 (1995-03-21) Spalte 1, Zeile 31 -Spalte 6, Zeile 64 Beispiel 1 -----	1-3,5,10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3895043	A	15-07-1975		DE 2155258 A1 BE 790976 A1 ES 408251 A1 FR 2158561 A1 GB 1382090 A IT 975628 B JP 48055292 A NL 7214916 A		10-05-1973 07-05-1973 16-11-1975 15-06-1973 29-01-1975 10-08-1974 03-08-1973 08-05-1973
JP 06238817	A	30-08-1994		KEINE		
JP 2000017042	A	18-01-2000		KEINE		
US 5399607	A	21-03-1995		US 5344880 A CA 2027109 A1 DE 69031016 D1 DE 69031016 T2 EP 0419669 A1 JP 2289642 A JP 2851350 B2 WO 9009412 A1 US 5639825 A CA 2013949 A1 DE 69022479 D1 DE 69022479 T2 EP 0400303 A1 JP 2898340 B2 JP 3047854 A AU 639318 B2 AU 7575591 A CA 2065267 A1 DE 69130639 D1 DE 69130639 T2 EP 0489918 A1 WO 9200352 A1		06-09-1994 11-08-1990 14-08-1997 12-02-1998 03-04-1991 29-11-1990 27-01-1999 23-08-1990 17-06-1997 06-10-1990 26-10-1995 21-03-1996 05-12-1990 31-05-1999 28-02-1991 22-07-1993 23-01-1992 29-12-1991 28-01-1999 12-05-1999 17-06-1992 09-01-1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.